

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

COPY

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 60016813 A

(43) Date of publication of application: 28.01.85

(51) Int. Cl.

C01B 33/28
// B01J 29/28
C07C 5/27
C07C 6/12

(21) Application number: 58120953

(22) Date of filing: 05.07.83

(71) Applicant: TEIJIN YUKA KK

(72) Inventor:
ONODERA TAMIO
SAKAI ATSUJI
YAMAZAKI YASUO
SUMITANI KOJI

(54) PRODUCTION OF CRYSTALLINE
ALUMINOSILICATE ZEOLITE AND NOVEL
CRYSTALLINE ALUMINOSILICATE ZEOLITE

COPYRIGHT: (C)1985,JPO&Japio

表 - A

不純物含有率 (A)	吸光度 (B)	相対強度 (1/10)
11.26	7.55	中位
10.11	6.75	弱い中位
9.03	6.06	弱い中位
9.12	9.70	弱い中位
7.51	11.60	弱い中位
6.78	13.03	弱い中位
6.05	14.65	弱い中位
5.74	15.45	弱い中位
5.61	15.80	弱い中位
5.41	16.40	弱い中位
5.00	17.75	弱い中位
4.65	19.10	弱い中位
4.39	20.25	弱い中位
4.28	20.75	弱い中位
4.11	21.65	弱い中位
4.04	22.05	弱い中位
3.85	23.95	非常に強い
3.83	23.25	非常に強い
3.75	23.70	強い
3.74	23.60	強い
3.66	24.30	中位強い
3.61	24.65	強い
3.50	25.45	弱い中位
3.46	25.75	弱い中位
3.36	26.50	弱い中位
3.33	26.80	弱い中位
3.28	27.20	弱い中位
3.26	27.35	弱い中位
3.00	29.15	弱い中位
3.00	29.75	弱い中位
2.95	29.95	弱い中位
2.95	30.20	弱い

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain a crystalline aluminosilicate zeolite, rapidly in high efficiency, by reacting a silica source, an alumina source, zeolite ZSM-5 and a specific zeolite in an aqueous solution containing an alkali metal hydroxide.

CONSTITUTION: (A) A silica source having a particle diameter of 10W50 μ (e.g. colloidal silica) is mixed with (B) an alumina source (e.g. sodium aluminate), (C) zeolite ZSM-5 (D) a zeolite selected from those having an (SiO₂/Al₂O₃) molar ratio of 10W100, X-ray lattice spacings shown in the table, and a specific adsorption of n-hexane of ≥ 0.07 g/g, and (E) water and 1W200m-mol of an alkali metal hydroxide (e.g. NaOH) based on 1g of the zeolite, and the mixture is made to react in an autoclave at $\geq 90^{\circ}\text{C}$ for 30minW7 days, cooled to room temperature, and filtered. The obtained crystal is dried at $\geq 50^{\circ}\text{C}$ for 5W24hr. to obtain the crystalline aluminosilicate zeolite having the characteristics of the component D.

BEST AVAILABLE COPY

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭60—16813

⑤ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和60年(1985)1月28日

C 01 B 33/28

7417—4G

// B 01 J 29/28

7059—4G

C 07 C 5/27

8217—4H

6/12

8217—4H

発明の数 2

審査請求 未請求

(全 17 頁)

⑤ 結晶性アルミノシリケートゼオライトの製造方法および新規結晶性アルミノシリケートゼオライト

⑪ 特 願 昭58—120953

⑫ 出 願 昭58(1983)7月5日

⑬ 発 明 者 小野寺民夫
松山市西垣生町2345番地帝人株式会社愛媛工場内

⑭ 発 明 者 堺篤二
松山市西垣生町2345番地帝人株

⑬ 発 明 者 山崎康男
松山市西垣生町2345番地帝人株式会社愛媛工場内

⑭ 発 明 者 隅谷浩二
松山市西垣生町2345番地帝人株式会社愛媛工場内

⑮ 出 願 人 帝人油化株式会社
東京都千代田区内幸町2丁目1番1号

⑯ 代 理 人 弁理士・前田純博

明 細 書

1. 発明の名称

結晶性アルミノシリケートゼオライトの製造方法および新規結晶性アルミノシリケートゼオライト

2. 特許請求の範囲

(1) シリカ源、アルミナ源並びにゼオライト

ZSM-5及び下記に示す特性をもつゼオライトから選ばれるゼオライトを、該ゼオライト1g当たり1～20.0ミリモルのアルカリ金属水酸化物を含む水溶液中にて、結晶性アルミノシリケートゼオライトが生成するような温度、圧力及び時間条件下に維持することを特徴とする、下記特性をもつ；

(a) シリカ/アルミナのモル比が10～100の範囲にあり、

(b) X線格子面間隔dが明細書の表-Aに示したとおりであり、且つ

(c) n-ヘキサンの比較質量が少なくとも

0.07g/gである。

結晶性アルミノシリケートゼオライトの製造方法。

(2) 該ゼオライトとしてZSM-5を用いる第1項記載の方法。

(3) 該アルカリ金属水酸化物が水酸化ナトリウム及び/又は水酸化カリウムである第1項記載の方法。

(4) シリカ源及びアルミナ源を、それぞれSiO₂及びAl₂O₃に換算して、ゼオライト1g当り下記の量；

SiO₂=0.1～20.0ミリモル

Al₂O₃=0.01～2.0ミリモル

の量で使用する第1項記載の方法。

(5) シリカ源、アルミナ源及びアルカリ金属水酸化物を、それぞれSiO₂、Al₂O₃及び水酸イオン(OH⁻)に換算したモル比で、

SiO₂/Al₂O₃=1～200

OH⁻/(SiO₂+Al₂O₃)=0.1～1.0

OH⁻/H₂O=0.001～0.1

の割合で用いる第1項記載の方法。

- (6) シリカ源がシリカ粉末、コロイド状シリカ、水溶性ケイ素化合物及びケイ酸から選ばれる第1項記載の方法。
- (7) アルミナ源がアルミナ、アルミニウムの酸塩塩及びアルミン酸塩から選ばれる第1項記載の方法。
- (8) シリカとアルミナの共通源として、アルミノケイ酸塩を用いる第1項記載の方法。
- (9) 温度が90～250℃の範囲にある第1項記載の方法。
- (10) 圧力がオートクレーブ中での自生圧又はそれ以上の圧力である第1項記載の方法。
- (11) (a) シリカ/アルミナのモル比が10～100の範囲内にあり、
(b) X線格子面間隔dが表-Aに示した特徴を有しており、
(c) n-ヘキサンの比較吸着量が少なくとも0.07g/gであり、且つ
(d) (2-メチルペンタン/シクロヘキサン)

本明細書では結晶性アルミノシリケートゼオライトを特に断われない限り単に“ゼオライト”と略称して呼ぶことがある。

また本明細書において“ゼオライトZSM-5”又は“ZSM-5”とは特公昭46-10064号公報(又は米国特許第3,702,886号明細書)の第1段に示されたX線格子面間隔によつて特徴付けられるX線回折パターンを示す結晶性アルミノシリケートゼオライトをいう。

(b) 従来技術

ゼオライトは、Na,K または水素イオンの如き陽イオンを含有し、主として SiO_2 と Al_2O_3 とから構成される三次元的網状結晶構造を有し、且つSi原子とAl原子とは酸素原子を介して交叉結合した正四面体の高度配列構造を有しているのが特徴であり、天然に産するものもありまた合成されたものもある。

このゼオライトは、大きさが均一でしかも極めて多数の細孔を有しており、そのことを利用して分子篩として使用されまた種々の化

吸着比が1.1～1.6の範囲内にある。

ことによつて特徴づけられる新規結晶性アルミノシリケートゼオライト。

- (12) X線格子面間隔 $d(\text{\AA}) = 3.86$ のピーク強度(I_0)を100とした場合の $d(\text{\AA}) = 3.83$ のピークの相対的強度(I/I_0)が少なくとも70である第1項記載のゼオライト。
- (13) 活性化された状態におけるシクロヘキサン分解指数比が少なくとも1.1である第1項記載のゼオライト。

3. 発明の詳細な説明

1. 産業上の利用分野

本発明は結晶性アルミノシリケートゼオライトの改良製造法及びその生成物に関し、さらに詳しくは、ゼオライトZSM-5又はその類似体を用い、それから増大した収量で成る種々の特性をもつ結晶性アルミノシリケートゼオライトを製造する方法及び該方法で製造された新規な結晶性アルミノシリケートゼオライトそれ自体に関する。

学合成分野における触媒或いは担体として広く使用されている。

殊に合成のゼオライトは、極めて均質で純度が高くまた種々の望ましい優れた特性を有している。そのため従来多くの合成ゼオライトおよびその製造法が提案されている。

中でも、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が少なくとも10以上である所謂シリカ含有量の多いゼオライトは高い安定性、特異な酸性度を有し、例えば選択的吸着、クラッキング、ハイドロクラッキング、異性化、アルキル化などの炭化水素の転化用の触媒として高い活性を有している。このようなシリカ含有量の多いゼオライトは、ZSM系のゼオライトを中心として数多く提案されている(例えば特公昭46-10064号公報、米国特許第3,709,979号、同第3,832,449号、同第4,016,245号及び同第4,061,724号明細書参照)。

シリカ含有量の多いゼオライトは、通常シリカ源およびアルミナ源と共に、アルカリ金

属カチオンおよびそれと組合せて使用する他のカチオンを作用させて製造されるが、その他のカチオンの種類および組合せによつて得られたゼオライトの構造および特性は異なる。

従来、アルカリ金属カチオンと組合せて使用する他のカチオンとして、特定のアミンもしくは有機アンモニウム塩を使用することが数多く提案されている。

その例としては、テトラプロピルアンモニウムハイドロオキサイド(特公昭46-10064号公報参照)、n-ブチルアルコールとアンモニア(特開昭54-151600号公報参照)、トリプロピルアミンとプロピルハライド(特開昭55-167122号公報参照)、アルコールアミン(特開昭56-17920号公報参照)などが知られている。

しかしながら、商業的に生産され且つ使用されているゼオライトは、限られており、その中でもZSM-5系ゼオライト、殊にZSM-5はそれが有する優れた活性、安定性のために多

量に生産され使用されている。

ZSM-5は、特公昭46-10064号公報に詳述されているように、アルカリ金属カチオン(具体的にはナトリウムイオン)と特定のアンモニウムイオン(具体的にはテトラプロピルアンモニウムイオン)とを組合せることによつて合成される。このようにして合成されたZSM-5は、高結晶性でありシリカ/アルミナ(モル比)が高くしかも前記公報に記載されているように特徴的なX線格子面間隔を有している。またZSM-5は均一で多数の成る大きさの細孔を有しており、そのことが、ZSM-5の特性を特徴づける一因ともなっている。

そして合成ゼオライトは、その製造に使用されるカチオンの組合せによつて構造及び特性がほぼ一定のものが生成し、ZSM-5も前記した製造法に従つてその構造及び特性はほぼ一定の製品を得ることができる。

しかし、ZSM-5の製造法は、前記特公昭

46-10064号公報及び特開昭55-167122号公報の明細書に記載されているように、有機カチオン源として高価で腐食性のある有機アミンを多量に使う必要があり、反応設備の防食、廃棄物の処理などにも多大の費用がかかり、ZSM-5の製造コストは非常に高いものとなる。しかもZSM-5の製造には通常数日から1週間程度の長時間を要し、生産効率も悪い。

そこで、本発明者らは上記の如き欠点のある有機アミン類を使わずに且つ短時間で効率よく、ZSM-5と実質的に同じ基本結晶構造をもつ結晶性アルミノシリケートゼオライトを製造する方法を開発すべく鋭意研究を行なった結果、今回、有機アミン類を用いる代りに、ZSM-5又はその類似体を用いれば、ZSM-5と基本的な同じ結晶構造をもつ高い結晶度のゼオライトが高収率で短時間で製造することができることを見出した。

しかして、本発明によればシリカ源、アル

ミナ源並びにゼオライトZSM-5及び下記に示す特性をもつゼオライトから選ばれるゼオライトを、該ゼオライト1g当たり1~200ミリモルのアルカリ金属水酸化物を含む水溶液中に、結晶性アルミノシリケートゼオライトが生成するような温度、圧力及び時間条件下に維持することを特徴とする、下記特性をもつ；

- (a) シリカ/アルミナのモル比が10~100の範囲にあり、
- (b) X線格子面間隔dが明細書の表-Aに示したとおりであり、且つ
- (c) n-ヘキサンの比吸着量が少なくとも0.07g/gである、

結晶性アルミノシリケートゼオライトの製造方法が提供される。

本発明の方法は、従来のZSM-5の製造におけるように有機アミン類を実質的に使用することなく、換言すればかかる有機アミンに由来する有機カチオンが実質的に存在しない

条件下に、ZSM-5又は本発明の方法によつて予め製造されたゼオライトの存在下に、ゼオライトの製造を行なうことに本質的特徴を有する。

本発明方法は、原料として通常ゼオライトの合成に使用されるシリカ源、アルミナ源及びアルカリ金属水酸化物の水溶液と、ゼオライトZSM-5及び本発明で製造されるゼオライトから選ばれる出発ゼオライトを使用するのみで、原料として使用した出発ゼオライトに対して数倍、好適条件下では拾数倍に相当する極めて高い収率でゼオライトを合成することができる。

本発明の方法において、シリカ源としては、ゼオライト製造に通常に使用されるものがいづれも使用可能であり、例えばシリカ粉末、コロイド状シリカ、水溶性ケイ素化合物、ケイ酸などが挙げられる。これらの具体例を詳しく説明すると、シリカ粉末としては、エーロジルシリカ、発煙シリカ、シリカゲルの如

きアルカリ金属ケイ酸塩から沈降法により製造された沈降シリカが好適であり、コロイド状シリカとしては、種々の粒子径のものが有利に利用できる。また、水溶性ケイ素化合物としては、アルカリ金属オキシド1モルに対して SiO_2 1～5モル特に2～4モルを含有するアルカリ金属ケイ酸塩例えば水ガラス、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウムなどが挙げられる。シリカ源としては就中、コロイド状シリカまたは水ガラスが好ましい。

一方、アルミナ源としては、一般にゼオライトの製造に使用されているものは、いずれも使用可能であり、例えば、アルミナ、アルミニウムの硫酸塩、アルミン酸塩などが挙げられ、具体的には、コロイド状アルミナ、ブノイドペーマイト、ペーマイト、γ-アルミナ、α-アルミナ、β-アルミナ・三水和物の如き水和されたもしくは水和されうる状態のアルミナ；塩化アルミニウム、硫酸アルミ

ニウム、硫酸アルミニウム；アルミン酸ナトリウム、アルミン酸カリウムなどが例示されるが、この中でアルミン酸ナトリウムまたはアルミニウムの硫酸塩が好適である。

また、シリカ及びアルミナ共通の供給源としてアルミノケイ酸塩化合物、例えば天然に産出される長石類、カオリン、酸性白土、ベントナイト、モンモリロナイト等を使用することも可能であり、これらアルミノケイ酸塩を前述したシリカ源及びまたはシリカ源の一部または全部と代替してもよい。

本発明の原料混合物におけるシリカ源の量は SiO_2 に換算して一般に、原料とする出発ゼオライト1g当たり0.1～200ミリモルの範囲、好ましくは1～100ミリモルの範囲、さらに好ましくは5～80ミリモルの範囲内とすることが有利であり、またアルミナ源の量は Al_2O_3 に換算して一般に出発ゼオライト1g当たり0.01～20ミリモル、好ましくは0.1～10ミリモル、さらに好ましくは0.5

～5ミリモルの範囲内となるようにすることが好ましい。かつ、このシリカ源とアルミナ源の混合比は限定的ではないが、一般にはそれぞれ SiO_2 及び Al_2O_3 に換算して $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が1～200の範囲、好ましくは5～100の範囲内となるようにすることが好ましい。このモル比が1よりも少ないと目的とするゼオライトは得られず、また200を越えると酸性の割合が低くなる。

アルカリ金属水酸化物としては特に水酸化ナトリウム及び水酸化カリウムが好適でありこれらはそれぞれ単独で用いることができ、或いは組合わせて用いてもよい。

かかるアルカリ金属水酸化物は出発ゼオライト1g当たり1～200ミリモル、好ましくは5～100ミリモル、さらに好ましくは10～80ミリモルの範囲の量で使用される。また、前記シリカ源及びアルミナ源に対してアルカリ金属水酸化物は、アルカリ金属水酸化物/ $(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$ モル比に換算して、一般

に0.1~10、好ましくは0.2~5、さらに好ましくは0.3~1の範囲内の量が使用される。

上記アルカリ金属水酸化物は通常水溶液の形で使用され、その際の水溶液中におけるアルカリ金属水酸化物の濃度は一般に、反応系中の水の量を基準にして水1モル当り1~100ミリモル、好ましくは5~50ミリモル、さらに好ましくは10~40ミリモルとするのが好都合である。

さらに、本発明の方法において、生成ゼオライトの結晶母体となりうる出発ZSM-5は公知のものであり、アルカリ金属カチオンと共に或る特定の有機カチオンを組み合わせ、シリカ源、アルミナ源と共にアルカリ水溶液中において水熱合成条件下で合成されるところの公知の方法に従つて得ることができる。例えば、特公昭46-10064号公報では、有機カチオン源としてテトラプロピルアンモニウムハイドロオキサイドを使用する方法、特

開昭54-151600号公報ではn-ブチルアルコールとアンモニアを使用する方法、特開昭55-167122号公報ではトリプロピルミン及びプロピルハライドを使用する方法、更に特開昭56-17920号公報ではアルコールアミンを使用する方法などが開示されている。

このような方法で合成したゼオライトは通常十分水洗した後、例えば300~700℃、好ましくは400~600℃の範囲の温度で焼成することによつて有機カチオンが除去される。しかしながら、本発明方法で使用するZSM-5にはかかる有機カチオンを焼却したものであつても或いは残留したものであつても差支えない。

また、本発明の原料混合物であるZSM-5ゼオライトは、前記の焼成操作の後に、公知の方法に従つて、ゼオライト中に元々存在するイオンの一部または全部を他のカチオン例えばリチウム、銀、アンモニウムなどの一価

カチオン；マグネシウム、カルシウム、バリウムなどの二価のアルカリ土類カチオン；コバルト、ニッケル、白金、パラジウム等の第Ⅷ族金属カチオン；稀土類金属の如きⅢ価のカチオンによつてイオン交換したものであつても良い。

さらに、本発明方法では、上記ZSM-5ゼオライトの代わりに、本発明で得られたゼオライトを出発ゼオライトとして用いても本発明の目的を達成することもできる。かかるゼオライトの形態は、それが合成直後のスラリー状であつても良く、濾液と分離し、乾燥、焼成過程を経たものであつても良い。さらに該ゼオライトが前記ZSM-5ゼオライトと同様に、前記金属カチオンとイオン交換したものであつても全くさしつかえない。

本発明においては、前記した如き、シリカ源、アルミナ源、アルカリ金属水酸化物、ゼオライトおよび水を前述した如き割合となるような原料混合物とし、その混合物を結晶性

ゼオライトが生成するのに充分な温度、圧力及び時間条件下に維持することによりゼオライトの合成が行われる。

シリカ源、アルミナ源、アルカリ金属水酸化物及び水は前述した割合とする他に、原料混合物中のシリカ源、アルミナ源及びアルカリ金属水酸化物を、それぞれ SiO_2 、 Al_2O_3 及びアルカリ金属に落づく水酸イオン(OH^-)で表わして

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1 \sim 200$$

$$\text{好ましくは } 5 \sim 100$$

$$\text{さらに好ましくは } 10 \sim 80$$

$$\text{OH}^-/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3) = 0.1 \sim 10$$

$$\text{好ましくは } 0.2 \sim 5$$

$$\text{さらに好ましくは } 0.3 \sim 1$$

$$\text{OH}^-/\text{H}_2\text{O} = 0.001 \sim 0.1$$

$$\text{好ましくは } 0.005 \sim 0.05$$

$$\text{さらに好ましくは } 0.011 \sim 0.04$$

を満足する割合で使用するのが一層有利であ

る。

上記のゼオライト合成反応の温度は限定的ではなく、従来のZSM-5製造の際の温度条件と本質的に同じ範囲とすることができ、通常90℃以上、好ましくは100～250℃、さらに好ましくは120～200℃の範囲の温度が有利に用いられる。

更に本発明方法を用いるならば、従来の方法よりも著しく反応速度が促進されている結果、反応時間は通常30分～7日、好ましくは1時間～2日、特に好ましくは2時間～1日で充分である。圧力はオートクレーブ中での自生圧乃至それ以上の加圧が適用され、自生圧下に行うのが一般的で、窒素ガスなどの不活性ガス雰囲気で行つても良い。

本発明の方法に従いゼオライトを合成するにあつては、前述した原料成分の全てを混合物として反応釜に仕込み前記の条件下で反応を行うパッチ方法を用いることができる。或いは、アルカリ金属水酸化物の水溶液及び出

発ゼオライトを予め仕込んだ反応釜にスラリー状のシリカ源、アルミナ源を連続的に送給しつつ段階的に反応を行わせしめる連続方法を用いても良い。

さらに、前記方法で得られた生成物の一部を取り出し、これに新たにアルカリ金属水酸化物の水溶液、シリカ源及びアルミナ源をパッチ式で或いは連続的に送給して反応を行わせることもできる。

ゼオライトの形成反応は、所望の温度に原料混合物を加熱し、要すれば攪拌下にゼオライトが形成される迄継続される。

かくして結晶が形成された後、反応混合物を室温まで冷却し濾過し、例えばイオン伝導度が50/cm以下となる迄水洗し、結晶を分別する。さらに要すれば、結晶は乾燥する為に、常圧或いは減圧下で50℃以上で5～24時間保持される。

かくして本発明方法によるならば、原料として通常、ゼオライトの合成に使用されるシ

リカ源、アルミナ源及びアルカリ金属水溶液の他にゼオライトZSM-5或いは、本発明方法で得られるゼオライトを使用するのみで原料として使用したゼオライトに対して、パッチ式では数倍、好適条件下では拾数倍に相当する量のゼオライトを合成することができ、連続式では百倍以上のゼオライト合成も可能である。

かくして得られたゼオライトは、陽イオンがアルカリ金属イオンを含有するものでありそれ自体公知の方法、例えばこれに塩化アンモニウム水溶液を作用させてイオン交換しカチオンサイトをアンモニウムイオンで置換することもでき、これをさらに焼成すればアンモニウムイオンを活性化された状態である水素イオンに変えることができる。

更に、本発明のゼオライトのアルカリ金属イオンの一部又は全部を他のカチオンと交換するたとも本発明に包含される。イオン交換し得るカチオンとしては、例えばリチウム、

カリウム、銀などの一価金属カチオン；マグネシウム、カルシウム、バリウムなどのアルカリ土類金属カチオン；マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛などの二価遷移金属カチオン；ロジウム、パラジウム、白金などの貴金属を含むカチオン；ランタン、セリウムなどの希土類金属カチオンなどが含まれる。

前記の種々のカチオンと交換する場合には、公知の方法に従つて行えば良く、ゼオライトを所望するカチオンを含有する水溶液を含む水溶性もしくは、非水溶性の媒体と接触処理すれば良い。かかる接触処理は、パッチまたは連続式のいずれの方式によつても達成できる。

かくして得られたゼオライトは100～600℃、好ましくは300～500℃の温度で、5～40時間、好ましくは8～24時間焼成してもよく、この焼成も本発明に包含される。

以上述べた方法により、下記特性をもつ；

- (a) シリカ／アルミナのモル比が10～100の範囲内にあり、
- (b) X線格子面間隔 d が表-Aに示した特徴を有しており、且つ
- (c) 限定された測定条件における n -ヘキサンの比吸着量が少なくとも0.0 g/g である。

結晶性アルミノシリケートゼオライトが製造される。

以下本発明方法によつて製造されるゼオライトは添付する図面により部分的に詳細に説明する。

図-1は本発明による代表的なゼオライトのX線回折チャートであり、また図-2は後述する実施例1及び2で得られたゼオライトのシリカ／アルミナ(モル比)とシクロヘキサン分解指数との相関をプロットすることによつて得られた図を示すものである。

本発明により得られたゼオライトはシリカ

／アルミナのモル比が10～100、好ましくは15～70、より好ましくは20～50の範囲内にある。

また、本発明のゼオライトは、下記表-Aに示されたX線格子面間隔の特徴を有しているが、本発明者らの解析によれば、本発明のゼオライトのX線回折チャートをZSM-5のそれと詳細に比較検討すると、若干の相違が認められることがわかった。その1つの大きな相違点はZSM-5の最強ピークを与えるX線格子面間隔 $d(\text{\AA})$ は、前記特公昭46-10064号公報によれば、 $d(\text{\AA}) = 3.85$ ($2\theta = 23.14$)に認められるが、本発明のゼオライトはその最強ピークが分枝し、 $d(\text{\AA}) = 3.86$ 及び3.83 ($2\theta = 23.05$ 及び 23.25)に分れて認められることである(図-1のピークa及びb参照)。

また、他の1つの大きな相違点はZSM-5において認められる $d(\text{\AA}) = 3.00$ ($2\theta = 29.76$)の1つのピークが、本発明のゼオライトでは同じ $d(\text{\AA}) = 3.00$ ($2\theta = 29.75$)

において分枝した凹型のピークとして観察されることである(図-1のピークc)。この後者の凹型ピークは本発明の全てのゼオライトに認められるわけではないが、ほとんどの場合認められる。次に本発明のゼオライトのX線格子面間隔 $d(\text{\AA})$ とその相対強度を示す。この相対強度(I/I_0)は、 $d(\text{\AA}) = 3.86$ ($2\theta = 23.05$)の強度(I_0)を100とした場合の各ピークの相対的強度($I/I_0(\%)$)を示したものであり100～60が非常に強い、60～40が強い、40～20が中位、20～10が弱いで表わしたものである。

また、本発明のゼオライトの典型的なX線格子面間隔 d の相対強度(I/I_0)を表-Bに示す。

表 - A

X線格子面間隔 $d(\text{\AA})$	回折角 2θ	相対強度(I/I_0)
11.26	7.85	中位
10.11	8.75	弱い～中位
9.83	9.00	弱い
9.12	9.70	弱い
7.51	11.80	弱い
6.78	13.05	弱い
6.05	14.65	弱い～中位
5.74	15.45	弱い
5.61	15.80	弱い
5.41	16.40	弱い
5.00	17.75	弱い
4.65	19.10	弱い
4.39	20.25	弱い
4.28	20.75	弱い～中位
4.11	21.65	弱い～中位
4.04	22.05	弱い
3.86	23.05	非常に強い
3.83	23.25	非常に強い
3.75	23.70	強い
3.74	23.80	強い
3.66	24.30	中位～強い
3.61	24.65	弱い
3.50	25.45	弱い～中位
3.46	25.75	弱い～中位
3.36	26.50	弱い
3.33	26.80	弱い～中位
3.28	27.20	弱い
3.26	27.35	弱い
3.06	29.15	弱い～中位
3.00	29.75	弱い～中位
2.98	29.95	弱い～中位
2.96	30.20	弱い

表 - B

X線格子面間隔 $d(\text{\AA})$	回折角 2θ	相対強度 (I/I_0)
11.26	7.85	37
10.11	8.75	24
9.83	9.00	6
9.12	9.70	1
7.51	11.80	1
6.78	13.05	4
6.05	14.65	9
5.74	15.45	7
5.61	15.80	8
5.41	16.40	2
5.00	17.75	6
4.65	19.10	4
4.39	20.25	8
4.28	20.75	14
4.11	21.65	4
4.04	22.05	7
3.86	23.05	100
3.83	23.25	75
3.75	23.70	45
3.74	23.80	53
3.66	24.30	33
3.61	24.65	5
3.50	25.45	7
3.46	25.75	10
3.36	26.60	19
3.33	26.80	10
3.28	27.20	4
3.26	27.35	1
3.06	29.15	16
3.00	29.75	18
2.98	29.95	18
2.96	30.20	8

により提供されるゼオライトの n -ヘキサンの比較容量の上限は一般に $0.1 g/g$ 程度、典型的には $0.08 g/g$ 程度であり、従つて本発明により提供されるゼオライトは好適には $0.07 \sim 0.09 g/g$ の範囲の n -ヘキサン比較容量を有している。

本発明により提供されるゼオライトのさらにもう1つの特性として(2-メチルペンタン/シクロヘキサン)吸着比を挙げることができる。この吸着比は後述する方法で測定される値であるが、本発明により提供されるゼオライトは一般に $1.1 \sim 1.6$ 、好ましくは $1.2 \sim 1.5$ 、さらに好ましくは $1.25 \sim 1.45$ の範囲の(2-メチルペンタン/シクロヘキサン)吸着比を持つことができる。

この(2-メチルペンタン/シクロヘキサン)吸着比は、ゼオライトのチャンネルの細孔径に関連する要因であり、この値が大きいことはシクロヘキサン分子の如きその断面の大きな分子はそのゼオライトのチャンネルに

さらに、本発明のゼオライトに特徴的な $d(\text{\AA}) = 3.86$ 及び 3.83 の2つの非常に強いピークは一般に $d(\text{\AA}) = 3.86$ ($2\theta = 23.05$) のピークの強度 (I_0) を 100 とした場合の $d(\text{\AA}) = 3.83$ ($2\theta = 23.25$) のピークの相対的強度 (I/I_0) が少なくとも 70 であり、より典型的には $73 \sim 78$ の範囲という相関を有している。

本発明のゼオライトの ZSM-5 及びその他の類似のゼオライトと比較したもう1つの重要な特徴は、 n -ヘキサンの比較容量が少なくとも $0.07 g/g$ であるという極めて高い値を有することである。

この n -ヘキサンの比較容量は下記の定義に従つて測定された値である。 n -ヘキサンの比較容量はゼオライトの細孔径に関連する要因であり、この値が大きいことは、ゼオライトのチャンネル (Channels) の細孔径が大きいことを意味する。しかし n -ヘキサンの比較容量には必ずと上限があり、本発明

入り難く、一方シクロヘキサンよりその断面が小さい2-メチルペンタン分子がそのチャンネルに入り易いことを意味する。

従つて、吸着比が上記範囲のチャンネルの細孔径を有するゼオライトを触媒として使用する場合には、特異な形状選択性を発揮するため工業的には価値の高い新規な触媒となる。

さらに、本発明の新規ゼオライトは化学的活性においても特異な性質を示し、例えば、活性化された状態の該新規ゼオライトは後述する定義によつて測定されるシクロヘキサン分解指数比 (シクロヘキサンをゼオライトに接触させた場合の ZSM-5 に対する該ゼオライトの相対的な活性) が少なくとも 1.1 、好ましくは少なくとも 1.5 、より好適には 1.7 以上である。

本明細書を通じて、「活性化された状態」とは、本発明のゼオライトの合成された直後に含まれるアルカリ金属イオンの大部分が公知の方法に従つて、水素イオンで置換されて

いることを意味するものである。即ち、該ゼオライトのアルミナに基くカチオン交換サイトの70%以上、好ましくは90%以上が実質的に水素イオンで占められることを意味し、これによつて活性化状態のゼオライト（かかる状態のゼオライトを「H型ゼオライト」と呼ぶことがある）が得られる。

一般にゼオライトはその $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ （モル比）によつてその活性、殊に酸性度は大略決つた値を有している。しかし本発明のゼオライトの1つの特徴は、それとほぼ同じ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ （モル比）を有するZSM-5の活性と比較して高い値を示している。つまり、或る標準のZSM-5のシクロヘキサン分解活性を1とした場合、それとほぼ同じ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比を有する本発明のゼオライトのシクロヘキサン分解活性は、前述のとおり、シクロヘキサン分解指数比で表わすと、1.1以上、好ましくは1.5以上である。

このことは、本発明のゼオライトはZSM-

5と比較して細孔の径（大きさ）が大きく、またその細孔内における酸強度が大であることに起因しているものと本発明者らは推察している。なお、本発明のゼオライトのシクロヘキサン分解指数比の上限は一般に3、好ましくは2.5以下であることが望ましい。

次に本発明のゼオライトの特徴を表わす指標である「n-ヘキサンの比吸着量」、「（2-メチルペンタン/シクロヘキサン）吸着比」及び「シクロヘキサン分解指数比」の定義及び測定法について詳細に説明する。

(1) n-ヘキサンの比吸着量

この指数は、下記の一一定条件下においてゼオライト1g重量に吸着されるn-ヘキサンの重量として定義され次のように測定される。即ち電気マuffle炉中で450℃、8時間焼成したペレット状ゼオライトを吸着装置のスプリング・バランスを用いて精秤する。次いで吸着管内を1時間排気（0 mmHg）した後、吸着管内が50±1 mmHgに

達するまでn-ヘキサンをガス状にて導入し、室温（20±1℃）にて2時間保持する。吸着したn-ヘキサンの重量は吸着前後のスプリング・バランスの長さの差から算出することができる。

(2) （2-メチルペンタン/シクロヘキサン）吸着比

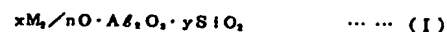
この指数は、一定条件の条件下においてゼオライト1g当りに吸着されるシクロヘキサンの重量に対する2-メチルペンタンの重量比で表わされる。各成分の吸着量の測定方法は上記(1)項と全く同じである。

(3) シクロヘキサン分解指数比

以下この指数比をC.D.R.値と略称することがある。このシクロヘキサン分解指数比は、同一のシリカ/アルミナ（モル比）を有する活性化された状態のH型ZSM-5に対して本発明で得られたH型ゼオライトのシクロヘキサン分解指数の割合として定義される。

シクロヘキサン分解指数は、50重量パーセントのγ-アルミナを含む10～20メッシュのペレット状に成型したゼオライトを電気炉中で450℃にて8時間焼成した後、その一定重量を固定床反応器に充填し、350℃、一気圧の条件下で重量単位時間空間速度（WHSV）=2HR⁻¹（全重量基準）のシクロヘキサン及び水素/シクロヘキサン=2/1（モル比）の水素を供給することによつて測定される。この時のシクロヘキサンの転化量（フィード100重量当り）をシクロヘキサン分解指数という。尚WHSVは次式
$$\frac{\text{単位時間当りの炭化水素原料の供給重量}}{\text{触媒の重量}}$$
 により算出される値である。

本発明により得られたゼオライトは、前記特性を有し、化学的組成は下記式で表わされる。



（但し、式は無水の状態における微化物の）

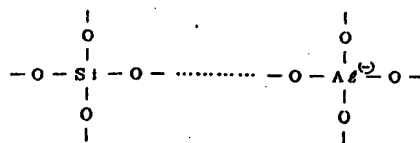
形で表わしたものであり、Mはn価の一
種または二種以上の陽イオン、xは0.5
～4、yは10～200の値を示す。

ここでMは、本発明方法で製造された直後のゼオライトではアルカリ金属、殊にナトリウムを表わすが、これは通常知られたイオン交換法に従つて、水素イオン、アンモニウムイオン、他の金属イオンなどの陽イオンに交換することができる。もちろんナトリウムイオン以外の他の陽イオンに交換したものであつても本質的に本発明の前記ゼオライトの要件を具備しているものである。

また上記式(I)において、xはゼオライトに結合しているカチオンの量の指標であり、本発明のゼオライトの場合には0.5～4、好ましくは0.9～3の範囲内であることができる。

ゼオライト、すなわち結晶性アルミノシリケートは、モデル的には、シリカの四面体とアルミナの四面体との結合体から基本的にな

り、



このアルミナ四面体の電荷は結晶内に陽イオンが存在することによつて中和された構造を有している。従つて、ゼオライトを表わす前記式(I)において、カチオンの量を表わす「x」は理論的にはアルミナと等モル量、すなわち1ということになるが、しかし実際的には、合成状態のゼオライトには通常の洗浄によつては除去しきれない陽イオン前駆物が包蔵されているのが普通であり、合成されたゼオライトの実際の分析データでxが1となることはむしろ希である。かくして、前記式における「x」は、通常の洗浄では除去しきれない包蔵された陽イオン前駆物の陽イオンをも含む精製された合成ゼオライト中の金属イオンの量(モル数)を表わすものとする。

かくして本発明のゼオライトは、X線格子間隔がZSM-5のそれと前記のように相異し、またZSM-5よりも細孔径が若干大きく、また化学的活性もまた異なっている(一般に反応活性及び目的反応への選択性が高い)ので、ZSM-5にはないゼオライトとしての利用が期待される。

かくして本発明のゼオライトは優れた特性を有しているのでアルキルベンゼン類やアルキルナフタレン類の不均性化、異性化、アルキル化、トランスアルキル化及び脱アルキル化の如き芳香族炭化水素の転換反応の触媒として、選択的吸着剤として或いは触媒担体として広く利用することができる。

これら転換反応における触媒として本発明のゼオライトはそれ自体利用することができる。促進しようとする反応にもよるが、そのカチオンサイトに存在する金属と同じ又は異なる触媒的に活性な金属又は金属酸化物をそれに維持して使用することも可能である。

この目的のために用いられる触媒的に活性な金属又は金属酸化物の例としては、マグネシウム(Mg)、カルシウム(Ca)、ストロンチウム(Sr)、バリウム(Ba)、の如きアルカリ土類金属；ランタン(La)、セリウム(Ce)の如きランタニド金属；鉄(Fe)、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)、銅(Cu)、亜鉛(Zn)、ルテニウム(Ru)、ロジウム(Rh)、パラジウム(Pd)、レニウム(Re)、オスミウム(Os)、イリジウム(Ir)及び白金(Pt)の如き過期律表第Ⅷ族金属或いはこれらの酸化物がある。

かかる触媒的に活性な金属又は金属酸化物は、それ自体公知の方法、例えば特開昭56-147636号公報に記載された方法によつてゼオライト上に担持することができる。

本発明のゼオライトに触媒的に活性な金属又は金属酸化物を担持する代りに通常の耐火性酸化物担体、例えばアルミナに金属又は金属酸化物を担持し、本発明のゼオライトと担

持された金属又は金属酸化物と混合し、混合物をペレットやタブレットの如き所望の形状に成形し、さらに意図する反応に成形物を用いることも可能である。

本発明のゼオライトはアルキルベンゼン類及びアルキルナフタレン類の異性化又はトランスアルキル化に特に有利に使用することができるので、以下特にこれらについて説明する。

かかる異性化又はトランスアルキル化に本発明のゼオライトを用いる場合、該ゼオライトはそのカチオンサイトの少なくとも50%、好ましくは70%以上が水素イオンであるもの、すなわち活性化された状態にあるゼオライトを用いるのが好都合である。

これらの反応において、本発明のゼオライトは、微粉末の形で、或いは希釈に応じて通常の方法でそれを成形することにより得られたペレット、タブレット及び他の所望の形態で使用することができる。ゼオライトの成形

は、それをシリカ、アルミナ、シリカーアルミナ、カオリン又はシリカ-マグネシアの如きゼオライト触媒の結合剤として一般に使用される合成又は天然の耐火性無機酸化物と混合し、その混合物を所望の形態に成形し、成形物を焼成することにより行うことができる。該成形物中のゼオライトの量は、成形物の重量当り一般に1~100%、好ましくは10~90重量%の範囲が有利である。

使用に先立つて、得られた触媒は水素ガスの如き還元雰囲気下200~600℃の温度、好ましくは250~550℃の温度で処理することもできる。

(II) 異性化

本発明のゼオライトはキシレン類、メチルエチルベンゼン類及びジエチルベンゼン類の如きジアルキルベンゼン、トリメチルベンゼン類、エチルキシレン類の如きトリアルキルベンゼン、ジメチルナフタレン類の如きジアルキルナフタレンなどのアルキ

ルベンゼン及びアルキルナフタレンの異性化反応に際しての触媒として有利に使用することができる。

より具体的には、例えば、熱平衡状態になりキシレン異性体混合物の熱平衡状態のキシレン異性体混合物への異性化、熱平衡状態にないトリメチルベンゼン異性体混合物の熱平衡状態のトリメチルベンゼンへの異性化、*m*-キシレンの*p*-キシレンへの異性化、1,3,5-トリメチルベンゼンの1,2,4-トリメチルベンゼンの異性化、1,6-ジメチルナフタレンの2,6-ジメチルナフタレンへの異性化、2,7-ジメチルナフタレンの2,6-ジメチルナフタレンへの異性化、2,3-ジメチルナフタレンの2,6-又は2,7-ジメチルナフタレンへの異性化等の反応に際して触媒として使用するのに適している。

殊に、本発明のゼオライトはジアルキルナフタレン類の異性化反応において、従来

の触媒にはみられなかつた特異な反応性を示す点で特徴的である。すなわち、従来、ジアルキルナフタレン類の異性化においては、同一リング上の α -位から β -位又は β -位から α -位へのアルキル置換基の転位のみが可能であると考えられていた。ところが、本発明のゼオライトを用いると異なるリング上へのアルキル置換基の転位（例えば3-位から6-位又は7-位への転位）、及び同一リング上での α -位（1-位）から α -位（4-位）又は β -位（2-位）から β -位（3-位）へのアルキル置換基の転位をも可能になることが見出されたのである。特に本発明のゼオライトを用いれば、この転位反応が極めて少ない副反応で選択的に進行する。

しかして、本発明のゼオライトは有用性の少ない2,7-ジメチルナフタレンを工業的に価値の高い2,6-ジメチルナフタレンに転化する反応や、2,3-ジメチルナフ

レンを2,6-又は2,7-ジメチルナフタレンに異性化する反応における触媒として有利に使用することができる。

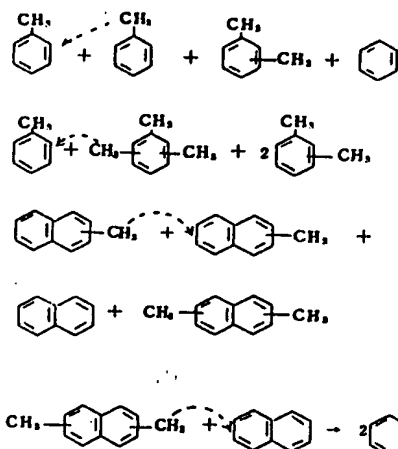
異性化反応は一般に250～500℃、好ましくは300～400℃の範囲の温度においてアルキルベンゼン類又はアルキルナフタレン類を本発明のゼオライトの触媒床と接触させることにより行なうことができる。この接触反応における重量単位時間空間速度(WHSV)は供給する出発原料の種類に応じて変えることができ、比較的分子の大きさが小さいアルキルベンゼン類の場合には、WHSVはゼオライト基準で1～100、好ましくは5～40の範囲とすることができ、また比較的分子の大きいアルキルナフタレン類の場合には、WHSVはゼオライト基準で0.05～20、好ましくは0.1～5の範囲内の値WHSVとすることにより、ゼオライトとアルキルナフタレン類の接触を長くすることが有利である。

また、この異性化反応は一般に常圧～20kg/cmG、好ましくは1～10kg/cmGの圧力で実施することができる。この際窒素(N₂)又は水素(H₂)の如き希釈剤を原料混合物中へ導入することもできる。水素の導入は、触媒活性の寿命を長くすることが出来るので工業的に有利である。この場合使用される水素は原料混合物1モル当り0.1～100モル、好ましくは1～50モルの範囲が適当である。異性化反応を実施するに当つて、触媒と原料混合物との接触は固定床又は流動床反応器のいずれでもよいが、前者が好ましく使用される。また異性化反応は液相及び気相のいずれでも行なうことができる。

(2) トランスアルキル化

トランスアルキル化は同種又は異種のアルキルベンゼン類又はアルキルナフタレン類の分子間でのアルキル基の移動反応であり、具体的には下記式で示される如きメチ

ル基の移動反応が挙げられる。



上記のトランスアルキル化反応に供されるトルエン、トルエンとトリメチルベンゼンの混合物、モノメチルナフタレン或いはナフタレンとジメチルナフタレンの混合物は純粋なものである必要はなく、他の不活性な芳香族炭化水素で希釈された状態のものを原料混合物として使用することもでき

る。例えば、このように希釈されたトリエンとトリメチルベンゼンの混合物の場合、希釈原料混合物中にトルエンは少なくとも10重量%、好ましくは30重量%、そしてトリメチルベンゼンは少なくとも15重量%、好ましくは40重量%の割合で含まれているのが好適である。

本発明のゼオライトを用いてかかるトランスアルキル化反応を行なう場合、一般に250～550℃、好ましくは300～450℃の範囲の温度において、本発明のゼオライトからなる触媒床に上記の如き原料混合物を通ずる。本反応におけるWHSVは原料混合物の種類に応じて変えることができ、比較的分子の小さいアルキルベンゼン類の場合にはWHSVはゼオライト基準で0.1～50、好ましくは0.5～10の範囲とすることができ、また、比較的分子の大きいアルキルナフタレン類の場合にはWHSVはゼオライト基準で0.05～20、好まし

くは0.1～5の範囲とするのが適当である。

また本トランスアルキル化反応は、一般に常圧～20kg/cm²G、好ましくは1～10kg/cm²Gの圧力下で実施することができる。この際、窒素(N₂)又は水素(H₂)の加き希釈剤を原料混合物中へ導入することもできる。水素の導入は、触媒活性の寿命を長くすることが出来るので、工業的に有利である。この場合に使用される水素は原料混合物1モル当り、0.1～100モル、好ましくは1～50モルの範囲が適当である。トランスアルキル化を実施するに当つて、触媒と原料混合物との接触は、固定床又は流動床反応器のいずれでもよいが前者が好ましく使用される。

また、本トランスアルキル化は液相又は気相のいずれでも行なうことができる。

以上述べた本発明のゼオライトを用いる異性化反応及びトランスアルキル化反応によれば、このゼオライトは通常の触媒を同

様の反応に使用した時に比べて極めて高い活性と高い選択性を示す。それ故、ゼオライト触媒の使用量を減少することができ、また温和な反応条件により反応を実施することができる。従つて本発明のゼオライトを使用することによる工業的価値は極めて大きい。

以下実施例により本発明方法を更に詳細に説明する。

実施例-1 (ゼオライト ZSM-5 の調製)

USP 3,766,093 号明細書に開示されている方法に従つてシリカ/アルミナのモル比の異なる4種のZSM-5を合成した。

即ち合成に際して有機アンモニウムイオン源としてトリ-n-プロピルアミンとn-プロピルブトマイドを添加した。得られた合成物を濾過し、充分水洗した後、電気乾燥器中100℃で16時間、次いで200℃で8時間乾燥し、更に空気流通下500℃で約6時間焼成した。

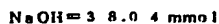
合成したもののシリカ/アルミナ(モル比)は、
 例々3.2.8 (ゼオライトA-1)、50.1 (ゼオライトA-2)、71.9 (ゼオライトA-3)、
 181 (ゼオライトA-4)であつた。

実施例-2 (本発明におけるゼオライトの合成)

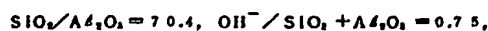
(a) 水酸化ナトリウム (和光純薬製特級試薬)

10.53gを210mlの純水に溶解したアルカリ水溶液にアルミナ源として硫酸アルミニウム16～18水和物(和光純薬製特級試薬)3.11gを加え、更にシリカ源としてシリカゾル(触媒化成製カコロイドS-30 L SiO₂ 30wt%)59.4gを添加してゲルを調製した。次いで、このゲルを300ml容ステンレス製オートクレーブに仕込んだ後、実施例1で得られたZSM-5ゼオライトA-3を6.9g添加した。

仕込物の組成はZSM-5の1g当りで表わして



であり、又モル比で表して



であつた。仕込物を穏やかに攪拌しながら180℃自生圧で6時間反応した。反応物を取り出し濾別した後、純水で洗浄液が50μv/cm以下になる迄充分に洗浄し、90℃で一晩乾燥した後、重量を測定したところ10.3gであり、仕込ZSM-5ゼオライトに対して1.5重量倍のプロダクトを得た(ゼオライトB)。このもののSiO₂/Al₂O₃モル比=24.0でありX線回折パターンは前記表-Aに示した特徴を有しており、かつZSM-5ゼオライトで最強ピークを与える2θ=23.14が図-1に示される通り2θ=23.00と23.25に明確に分離していた。

(b) 水酸化ナトリウム9.4gを188mlの純水に溶解したアルカリ水溶液にアルミナ源として硫酸アルミニウム16～18水和物5.56

gを溶解し、更にシリカ源としてシリカゾル (30wt% SiO_2) 9.2gを添加してゲルを調製した。次いでこのゲルを300ml容ステンレス製オートクレーブに仕込んだ後、ZSM-5ゼオライトA-3を7.0g懸濁させた。

仕込物の組成はZSM-5の1g当りであらして

$$\text{SiO}_2 = 65.7 \text{ mmol}, \text{Al}_2\text{O}_3 = 1.26 \text{ mmol},$$

$$\text{NaOH} = 33.6 \text{ mmol}$$

であり、又モル比で表して

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 52.1, \text{OH}^-/\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 = 0.50,$$

$$\text{OH}^-/\text{H}_2\text{O} = 1.7 \times 10^{-2}$$

であつた。次いで(a)項と同一の方法及び条件にて反応を実施し、引続いて水洗、乾燥を行いプロダクトの重量を測定したところ22.8gであり、これは仕込のZSM-5ゼオライトに対して3.2重量倍に相当する(ゼオライトC)。

このものの $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比=34.1であり、X線回折パターンは、前記載-Aに示し

た特徴を有していた。

(c) ZSM-5ゼオライトのかわりに(b)項で得られたゼオライトC ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比=34)を用いたことを除いて、(b)項と全く同一の原料組成及び条件にて反応を行つた。水洗、乾燥後のプロダクト(ゼオライトD)の重量は、22.2gであり、これは仕込のゼオライトBに対して3.2重量倍に相当する。

又、このものの $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比=29.2でありX線回折パターンは前記載-Aに示した特徴を有していた。

(d) 水酸化ナトリウム6.0gを120mlの純水に溶解したアルカリ水溶液に、アルミナ源として硫酸アルミニウム16~18水和物5.34gを加え、更にシリカ源としてシリカゾル59.4gを添加してゲルを調製した。次いで、このゲルの1/3重量部を300ml容ステンレス製オートクレーブに仕込んだ後、(a)項で用いたZSM-5ゼオライト微粉末3.0gを加えた。

仕込物を密かに攪拌しながら、180℃、自生圧で6時間反応した後、上記ゲルの1/3重量部分を追加した。同様に180℃、自生圧で6時間反応した後、残りのゲルを再び添加して、同一条件で反応を行つた。

仕込物全量の組成はZSM-5の1g当りであらして

$$\text{SiO}_2 = 99.0 \text{ mmol}, \text{Al}_2\text{O}_3 = 2.83 \text{ mmol},$$

$$\text{NaOH} = 50.0 \text{ mmol},$$

であり、又、モル比で表して

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 35.0, \text{OH}^-/\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 = 0.49,$$

$$\text{OH}^-/\text{H}_2\text{O} = 2.2 \times 10^{-2}$$

であつた。

反応物を取り出し濾別した後、純水で洗浄液の電導度が50 $\mu\text{V}/\text{cm}$ 以下になる迄充分洗浄し、90℃で一晩乾燥した後重量を測定したところ、20.4gであり、仕込ZSM-5ゼオライトに対し6.8重量倍のプロダクトを得た(ゼオライトE)。

このものの $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比=35.3であ

り、X線回折パターンは前記載-Aに示した特徴を有していた。

実施例-3

ゼオライトA-1, A-3, B, C, D及びEを20メツシユの大きさに成型した後、電気マツフル炉中にて450℃で8時間焼成した。約0.5gを吸着管内につるしたスプリング・バランスにのせ系内を1時間、真空下、排気した後スプリングの伸びからゼオライト重量を精算した。次いでガス・ホルダーに充填したn-ヘキサン又は2-メチルペンタン又はシクロヘキサンを吸着管内が50 \pm 1mmHgに達する迄導入した。室温(20℃ \pm 1℃)にて2時間保持した後、スプリング・バランスの長さを測定して吸着後のスプリング・バランスの伸びから吸着量を算出した。

ゼオライトの被吸着物質に対する吸着量は次のように求められる。

$$V = \frac{W_2 - W_1}{W_1}$$

ここでVはゼオライト1g当りの被吸着物質の吸着量であり、 W_1 及び W_2 はそれぞれ吸着前及び後のゼオライト質量を表わす。

各ゼオライトのn-ヘキサンと比較吸着量(V_{n-H})、2-メチルペンタンの比較吸着量(V_{2-MP})、シクロヘキサンの比較吸着量(V_{CH})及び V_{2-MP}/V_{CH} で定義される(2-メチルペンタン/シクロヘキサン)吸着比を下記表1に示した。

表 1

ゼオライト	SiO ₂ / Al ₂ O ₃ (モル比)	比 吸 着 量			V _{2-MP} / V _{CH}
		V _{n-H}	V _{2-MP}	V _{CH}	
A-1	32.8	0.098	0.058	0.053	1.09
A-3	71.9	0.091	0.059	0.053	1.11
B	24.0	0.087	0.051	0.034	1.50
C	34.1	0.077	0.040	0.028	1.43
D	29.2	0.077	0.044	0.029	1.52
E	35.3	0.078	0.038	0.026	1.46

カチオンサイトの90%以上がプロトンで占められていることが認められた。上記で得られたH型ゼオライトにクロマトグラフ用アルミナゲル(800メッシュ以下)を重量比で1/1加えて充分混合し、10~20メッシュの大きさに成型した。得られた成型物を電気マツフル炉中、空気雰囲気下450℃にて8時間焼成した後、4gを固定床常圧反応管に充填した。触媒床温度を350℃とした後、シクロヘキサン8g/Hr及び水素/シクロヘキサン=2/1(モル比)なる水素を供給して、シクロヘキサン分解指数を調べた。

本発明におけるゼオライトのシクロヘキサン分解指数比(C.D.R.)は表2に示した。基準となる任意のシリカ/アルミナ(モル比)を有するZSM-5のシクロヘキサン分解指数は、実施例-1で得られた触媒に関するシリカ/アルミナ(モル比)とシクロヘキサン分解指数の相関から求めた。図-2は、その相関を明らかにするものであり、破線で示される本発明における

本発明によるゼオライトは最も細い分子であるn-ヘキサンに対する比較吸着量(V_{n-H})がZSM-5のそれに近接しながら且つC₆パラフィンの中で分子の大きさがやや大きい2-メチルペンタンに対して特異的な選択性を示すことがわかる。

実施例-4

実施例-1及び実施例-2で得た粉末状ゼオライトA-1, A-2, A-3, A-4, B, C, D及びEを夫々H型ゼオライトへ変換した。即ち夫々のゼオライト単位重量当たり5重量パーセントの塩化アンモニウム水溶液5mlを用い70℃で16時間イオン交換を行った。この操作を更に2回繰返した。而る後、充分水洗し、電気乾燥器中100℃で16時間、次いで200℃で8時間乾燥し、更に電気マツフル炉中、空気雰囲気下450℃で16時間焼成を行った。ゼオライト中のナトリウム含有量を分析することによつて上記の操作の後のゼオライトはその

ゼオライトのシクロヘキサン分解指数は、実験で示されるZSM-5のシクロヘキサン分解指数よりも高い。従つて表-2から明らかな如く、本発明におけるゼオライトでは、C.D.R.が1をはるかに越えることが判る。

表 2

ゼオライト	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ 比 モル	シクロヘキサン分解指数	C.D.R.
A-1	32.8	13.5	1.0 (base)
A-2	50.1	10.4	
A-3	71.9	8.0	
A-4	18.1	0.8	
B	24.0	29.5	2.0
C	34.1	23.7	1.9
D	29.2	25.0	1.8
E	35.3	23.0	1.8

実施例-5

この例では、本発明に基づくゼオライトC(シリカ/アルミナモル比34.1)及び比較としてゼオライトA-1(シリカ/アルミナ

表 3

	原 料	生 成 物	
		ゼオライト C	ゼオライト A-1
組 成 (wt%)			
C ₁₀ ⁻ パラフィン	43.4	0.6	0.6
ベンゼン		2.6	1.2
トルエン		30.9	36.9
キシレン		24.0	15.2
トリメチルベンゼン		41.0	45.0
C ₁₀ ⁺ 芳香炭素	56.6	0.9	1.1
トルエン転化率 (%)			
トリメチルベンゼン転化率 (%)		28.9	14.9
キシレン収率 (%)		27.5	20.5
		85.2	85.5

上記において

トルエン転化率(%) =

$$\frac{\text{フィード中のトルエン濃度} - \text{プロダクト中のトルエン濃度}}{\text{フィード中のトルエン濃度}} \times 100$$

トリメチルベンゼン転化率(%) =

$$\frac{\text{フィード中のトリメチルベンゼン濃度} - \text{プロダクト中のトリメチルベンゼン濃度}}{\text{フィード中のトリメチルベンゼン濃度}} \times 100$$

モル比 3/2.8) を用いて、トルエンと 1,2,4-トリメチルベンゼンからキシレンを合成するトランスアルキル反応を実施した。

実施例-4 に記載したものと同一の方法によつて H 型ゼオライトを得た後、このものにクロマトグラフ用アルミナゲル (300 メッシュ以下) を重量比で 1/1 加えて充分混合し、10 ~ 20 メッシュの大きさに成型しマツフル炉中で 450℃、8 時間焼成を行つた。焼成ゼオライトの 5g を常圧固定床反応管に充填して触媒床温度を 400℃ とした後、トルエン/1,2,4-トリメチルベンゼン = 1/1 (モル比) の混合原料 10g と水素/炭化水素 = 1/1 (モル比) なる水素を供給した。

流油後 5 時間目のプロダクト組成を表-3 に記した。

本発明に用いるゼオライト C は、ゼオライト A-1 よりもシリカ/アルミナ (モル比) が高いにも拘らず、キシレン生成量が極めて多く、トランスアルキル反応に有効であることが判る。

キシレン収率(%) =

$$\frac{\text{生成したキシレンのモル数}}{\text{消失したトルエンのモル数} + \text{消失したトリメチルベンゼンのモル数}} \times 100$$

4. 図面の簡単な説明

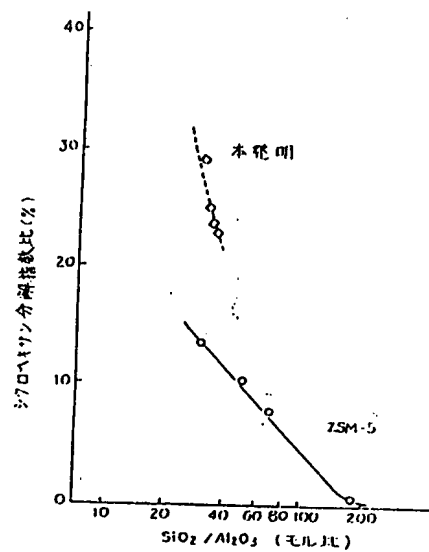
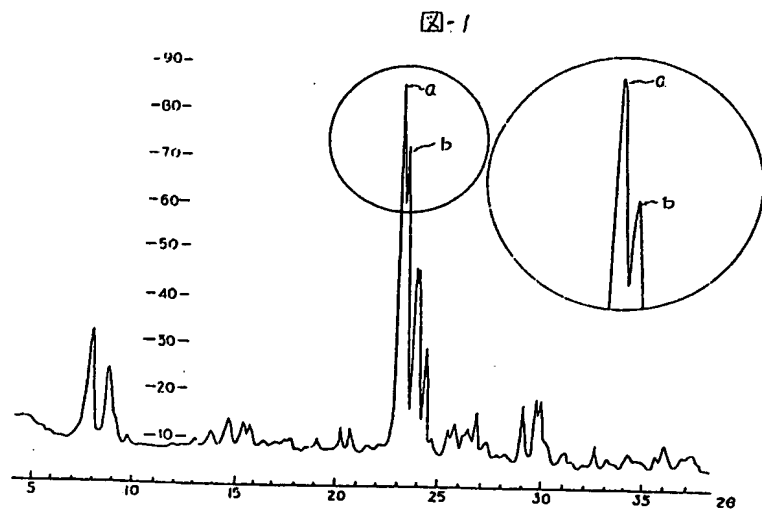
図-1 は本発明の実施例 2 で得られたゼオライトの X 線回折チャートであり、図-2 はシクロヘキサン分解指数比 (C.D.R) を算出することにおいて基準となる H 型 ZSM-5 ゼオライトのシリカ/アルミナ (モル比) とシクロヘキサン分解指数の相関を示すものである。

特許出願人 帝国石油株式会社

代理人 弁理士 前田 純 博



図-2



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.